

含氟工业废水的深度处理研究

江霜英 周恭明 高廷耀

城市污染控制国家工程研究中心 (上海 200092)

摘要 上海某厂废水水质复杂,处理难度大。本文提出了一种钙盐—铝盐混凝法去除含氟工业废水中的氟的方法。与传统的方法比较,该方法具有工艺简单、设备投资少、处理周期大大缩短、处理效果好等优点。

关键词 除氟 含氟废水 混凝沉淀 钙盐—铝盐混凝法

我国有将近 1 亿人生活在高氟水地区,目前在我国氟受害者多达几千万人,除个别地区自然因素外,大量的高氟工业废水的排放是主要因素之一。随着我国工业的迅猛发展,含氟废水的排放量将会增加,因此,含氟废水的排放必须受到严格控制。

处理含氟工业废水的难度较大,目前采用较多的方法是石灰——氯化钙法^[1,2], FeCl_3 混凝沉淀法^[3], 这些方法腐蚀性大,药剂费用也较高,且周期长,出水的氯离子大大增加。上海某厂废水成份复杂,杂质含量较高,特别是络合形式的氟化物较多,废水 pH 值在 3~3.5,含氟在 $24.0 \sim 36.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

本文在钙盐沉淀的基础上,从 pH 值、反应时间等多种因素上考虑,配以铝盐混凝沉淀,使出水残留氟含量稳定在 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下,达标排放,且出水的 COD_{Cr} 及色度也相应降低,达到了既不腐蚀设备,大大缩短运行周期又节省费用,污泥量也相对更少。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

DBJ 621 定时搅拌器,PHS-25 型 pH 计(上海雷磁厂),231 型玻璃电极,DF-2 型氟电极,232 型甘汞电极。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Al_2O_3 的含量 7.8%),石灰配成石灰乳。 NaF (分析纯) $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 小时后干燥器中保存,配制成所需的不同浓度的含氟水溶液。试验所用废水为上海某厂工业废水。

1.2 实验方法

取 1000 ml 含氟水溶液,含氟离子浓度在

$24.0 \sim 36.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 值 3~3.5,加入石灰搅拌一定时间后,加入硫酸铝搅拌 1~3 分钟,静置 30 分钟测水中氟离子的含量。氟离子浓度的工作曲线为:

$$y = -0.02x + 5.061$$

式中: x ——电位值;

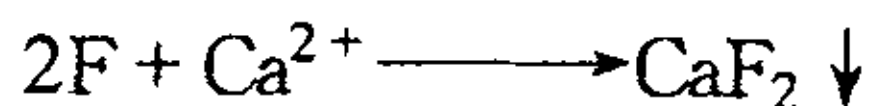
y ——F 浓度的对数值。

合成含氟废水配制成 pH 3~3.5,含氟离子浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的水溶液。

2 结果与讨论

2.1 钙离子浓度对去除氟离子的影响

钙盐是处理含氟废水中应用较多的药剂之一,向废水中投加石灰。氟离子与钙离子之间的静电引力强,晶格能高,氟化钙的溶解度小,其溶度积为 $K_{\text{SP}} = 4 \times 10^{-11}$ (25°C)



从反应方程式来看钙离子浓度越大,溶液中的氟离子浓度越小。有报导^[4]灰石用量为 $4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 时,经 19 小时反应时间后,氟离子含量从 $300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 降至 $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,此时出水的 pH 值高于 12。图 1 是石灰用量对氟离子去除率的影响。

2.2 pH 值对去除氟离子的影响

我们对合成废水和工业废水的实验室研究结果表明,pH 值影响石灰沉淀处理过程见图 2,随着 pH 值的升高,上清液中氟离子浓度迅速下降,当 pH=8 时出水可溶氟的浓度出现一低谷,以后又继续上升,pH=8~11.5 时处理效率较低,至 pH=11 左右开始迅速下降,直至 pH $\geq$ 12 时,出水氟很低。

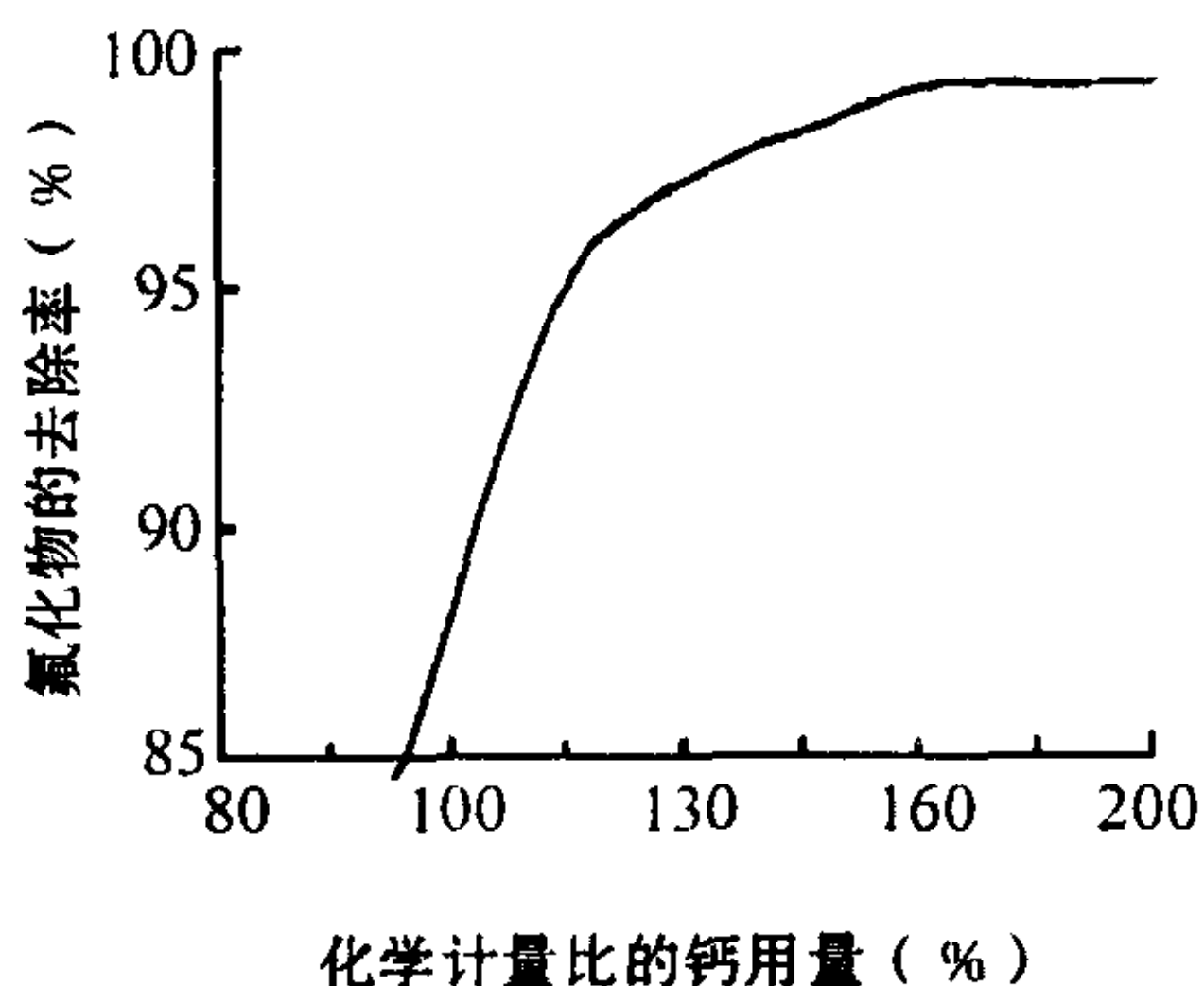


图1 钙浓度对氟化物去除率的影响

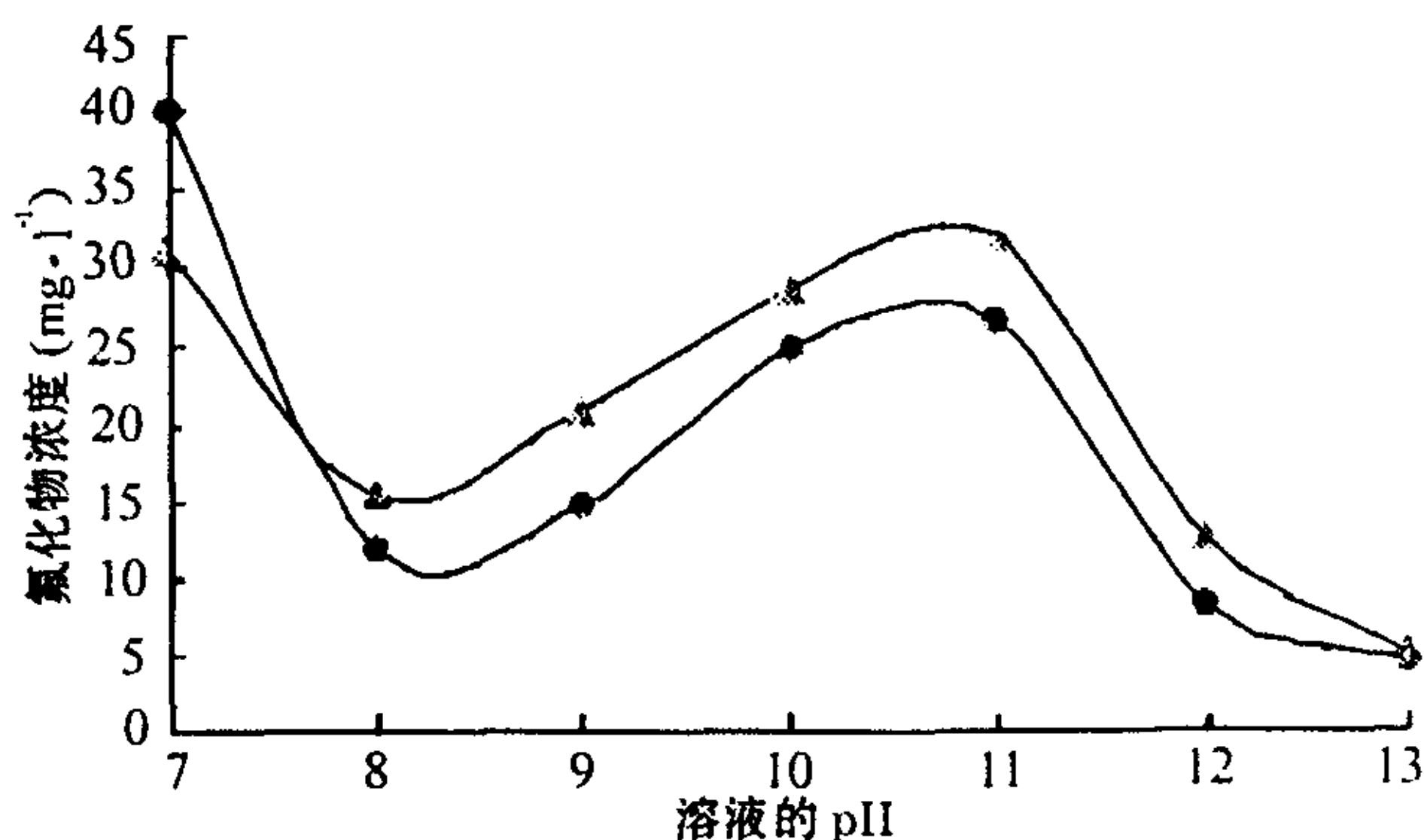


图2 溶液的 pH 值对石灰沉淀去除氟离子浓度的影响

2.3 反应时间、温度对去除氟离子的影响

氟化钙的溶解度比较低,它的理论溶解度在水温 18℃ 时是 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,折算氟[F]含量为 $7.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,理论上氟化钙浓度超过此溶解度极限后即产生沉淀物,而事实上却很难做到。我们在实验中发现,加过量的石灰,废水中含氟量仍有 $15 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,这是由于钙离子与氟离子生成氟化钙的反应在常温下比较缓慢^[5],生成的氟化钙是胶体沉淀物,沉淀物的沉降性较差^[6],使得固液分离困难所致。同时废水中有一些络合物,络合物形式氟化物中的氟不与钙离子反应,这也是其中一个原因。

为了使 Ca^{2+} 与 F^{-} 充分反应,生成 CaF_2 ,需要增加钙离子与氟离子的接触时间以降低氟化物的浓度,见图 3。

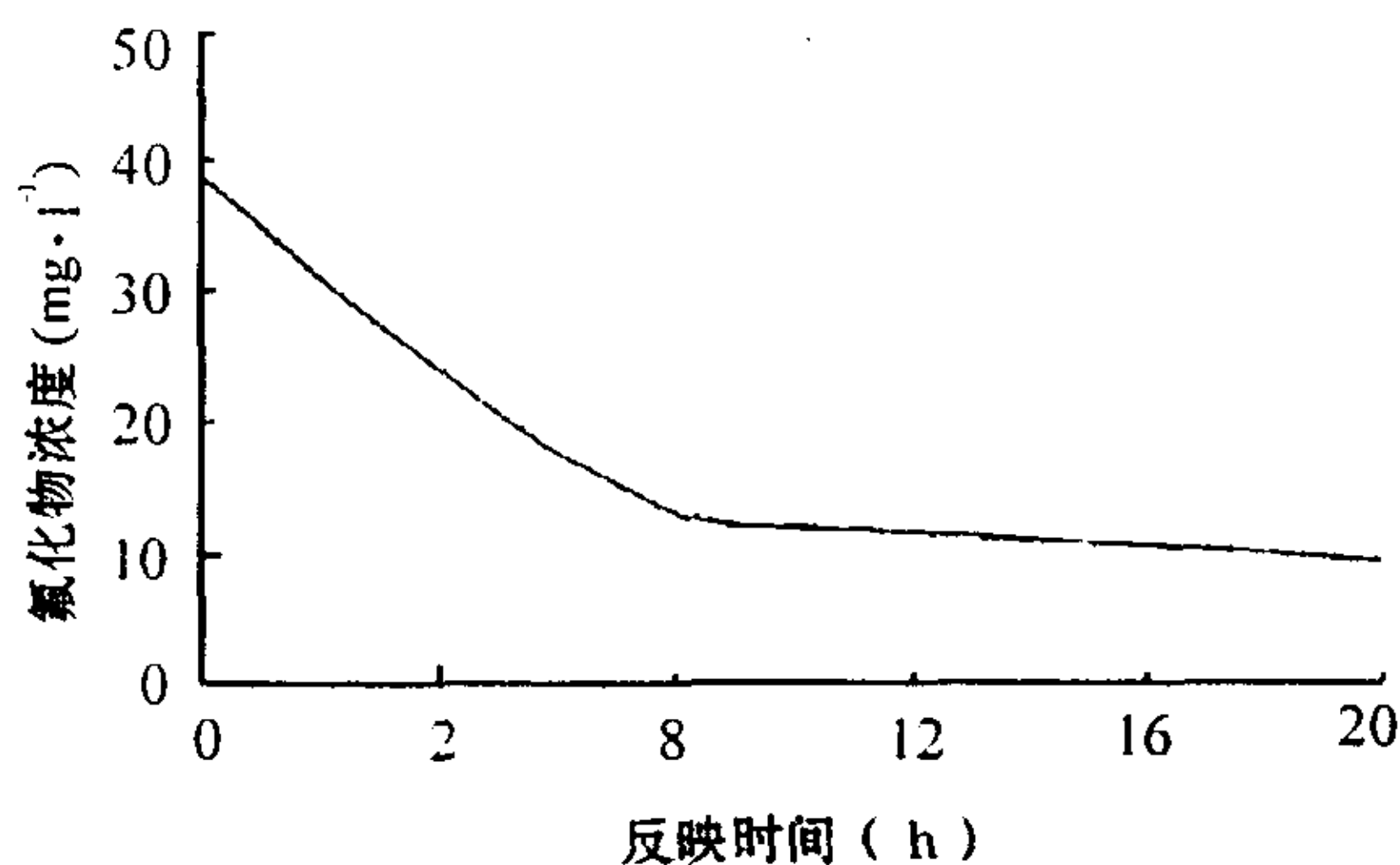


图3 反应时间对氟化物去除率的影响

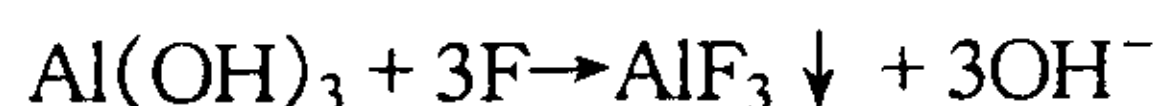
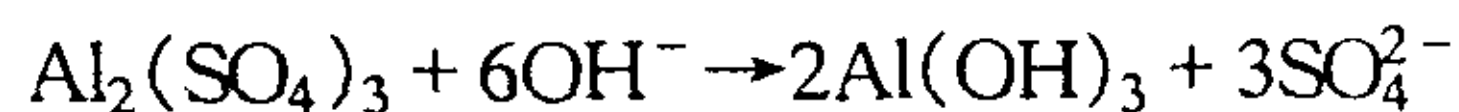
从图中可知反应时间越长,水中氟化物浓度越低。要使之充分反应,一般需要 8~24 小时。反应温度也影响氟化钙形成的速度,同时反应温度越高,溶液中氟离子的浓度越小,这是因为高温络合物稳定常数发生改变,降低阳离子对氟离子的络合能力,从而加强钙离子与氟离子反应的竞争力。由于生成的 CaF_2 包裹在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗

粒表面,使之不能被充分利用,因而用量增大。

2.4 铝盐对氟离子的去除效果

铝盐是较常用的饮用水除氟剂,应用铝盐除氟反应出来的问题是,浓度高的含氟水较差^[7]。单纯地应用铝盐除高氟废水中的氟既不经济,也难以达标。在上面已介绍使用钙盐除废水中的氟是经济的,从理论上是可行的,但因其周期长,设备复杂,投资较大,从工艺角度上来讲,是难以实施的。

为了使处理水残留氟的含量降低到符合国家规定的排放要求($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下),我们选择使用生石灰处理后再加硫酸铝进行深度处理。其反应按下式把废水中氟进一步去除。



硫酸铝在含氟废水中的反应包括水解、缩聚、取代和沉淀过程,这时,钙离子与氟离子生成的氟化钙胶粒及氟的络合物同时也吸附在氢氧化铝表面,而被沉淀下来,这样不仅可以减少石灰的用量节省反应时间,同时也可大大地减少反应所产生的污泥量。当石灰用量为 $350 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,溶液的 pH 值为 8,硫酸铝的用量为 $300 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 时,高氟废水氟化物含量从 $35.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 降为 $5.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 左右,此时处理每吨高氟废水药剂成本是 0.14 元/吨,同时废水的色度、 COD_{Cr} 值也大大降低。

2.5 投药次序

废水 1000 ml 样在搅拌或曝气的同时加入石灰至 $\text{pH} = 8$,继续搅拌 20 分钟后再加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 搅拌 1~3 分钟,搅拌时间过长会影响沉淀性能从而降低氟离子的去除率^[7],静置 30 分钟后测定 F^{-} 的含量。实验结果见表 1:

表1 投加石灰、硫酸铝的顺序试验结果

水样 编号	水样体 积/ml	原水的 F ⁻ 含量/mg·l ⁻¹	石灰		加 Al ₂ (SO ₄) ₃ (Al ₂ O ₃ 含量 7.8 %)			
			加入量 /mg	pH	F ⁻ 含量 /mg·l ⁻¹	加入量 /ml	pH	F ⁻ 含量 /mg·l ⁻¹
1	1000	35.2	350	8.2	16.7	300	7.1	6.3
2	1000	34.8	350	8.1	15.3	300	7.0	7.1
3	1000	23.4	350	8.1	14.2	300	7.0	5.6
4	1000	24.7	350	7.9	15.1	300	7.0	5.4
5	1000	28.9	350	8.0	13.8	300	7.0	5.8
6	1000	36.2	350	7.8	16.1	300	6.9	6.1

改变加药顺序即先加 Al₂(SO₄)₃ 再加石灰, 在同样的操作条件下测定 F⁻ 的含量, 水中氟离子浓度均在 13.7~18.3 mg·l⁻¹ 之间。

同时加入与上述等量的石灰和硫酸铝, 按同样条件测水中氟离子浓度, 结果证明该方法不可行, 水中氟离子浓度均在 14.7~19.4 mg·l⁻¹ 之间。

2.6 最佳条件的确定

废水除氟的主要参数有溶液的 pH 值(石灰的投加量)、硫酸铝的浓度、搅拌时间, 在初步参数范围摸索的基础上, 最后采用正交试验法来确定最佳条件。选 pH 值、石灰的搅拌时间(t_1)、硫酸铝的投加量(C)及其搅拌时间(t_2)四个因素, 每个因素选三个水平, 试验结果评价指标为溶液中余氟。选用正交表 $L_9(3^4)$, 得试验方案

和结果, 如表 2。

由表 2 中极差分析结果可知, 因素的影响顺序为溶液的 pH 值, 硫酸铝的浓度, 搅拌时间 t_1 及 t_2 。显然 pH 值为 13 时, 效果最好。但石灰投加量过大, 回调 pH 值的酸耗大, 大量石灰的费用及为满足长沉淀时间而设计的庞大的构筑物往往是不经济的。在石灰投加过程中, 既要尽可能增加氟的去除率, 以减轻混凝处理的负荷, 又要不使费用过高, 因此, 综合考虑: 以 pH=8 时为宜, 加硫酸铝 30 mg·l⁻¹ 此时控制溶液的 pH 值在 6.5~7 左右, 这也是硫酸铝的最佳混凝沉淀的 pH 值^[2], 搅拌时间 t_1 控制在 20 分钟, 搅拌时间 t_2 以 1 分钟效果最好, 由此证明搅拌时间过长会影响沉淀性能从而降低氟离子的去除率^[7]。

表2 氟离子的去除的正交试验方案和结果

因素		pH 值		t_1/min		$C/\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$		t_2/min		余氯/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
	1	1	(8)	1	(10)	1	(200)	1	(1)	12.5
	2	1	(8)	2	(20)	2	(300)	2	(2)	6.3
	3	1	(8)	3	(30)	3	(400)	3	(3)	6.0
	4	2	(12)	1	(10)	2	(300)	3	(3)	2.7
	5	2	(12)	2	(20)	3	(400)	1	(1)	2.4
	6	2	(12)	3	(30)	1	(200)	2	(2)	3.5
	7	3	(13)	1	(10)	3	(400)	2	(2)	1.3
	8	3	(13)	2	(20)	1	(200)	3	(3)	2.3
	9	3	(13)	3	(30)	2	(300)	1	(1)	1.6
水平 之和	K ₁	24.8		15.2		18.3		16.5		
	K ₂	8.6		11.0		10.6		11.1		
	K ₃	5.2		11.1		9.7		11.0		
水平 均值	k ₁	8.3		5.1		6.1		5.5		
	k ₂	2.9		3.7		7.5		3.7		
	k ₃	1.7		3.7		3.2		3.7		
极差 R		6.6		1.4		2.9		1.8		

2.7 动态模拟实验

实验室烧杯实验的混合水力条件及运行方式与实际水处理工程间存在一定的差别。为减少这种差别,考察混凝效果对废水水质波动的承

受能力,我们进行了连续运行的现场混凝模拟实验。混凝模拟实验的水处理装置是现行实际混凝反应槽及沉淀池的大小和形状缩小 1000 倍的模型。流程简图见图 4:

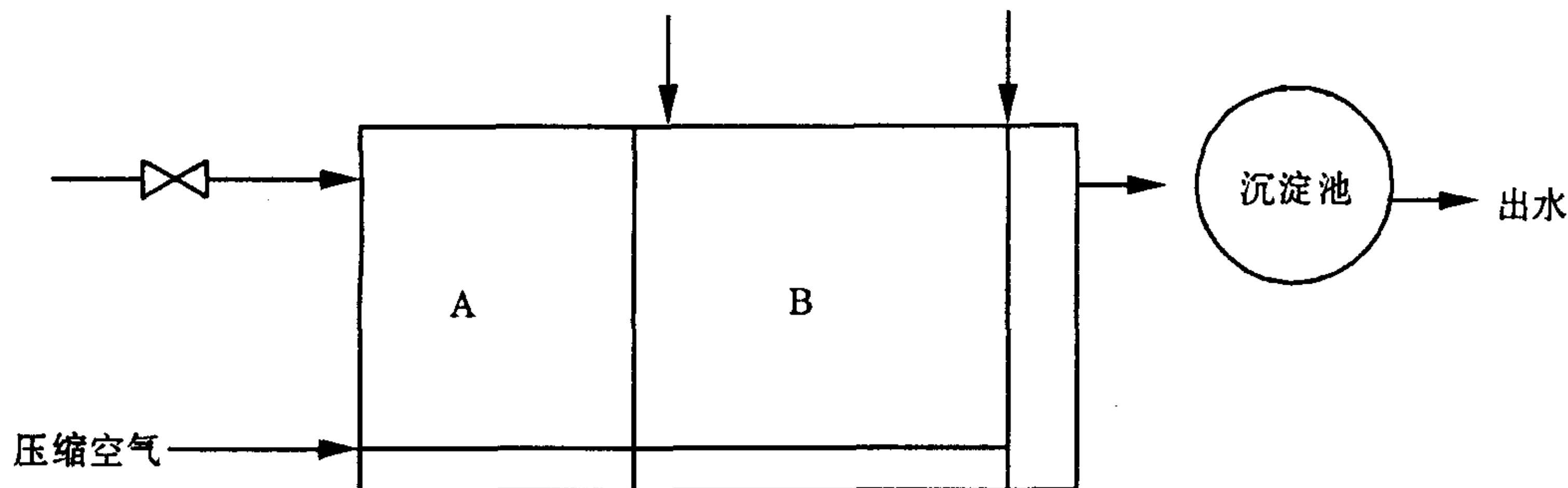


图 4 现场混凝动态模拟实验流程示意图

混凝反应池为一长方形塑料缸,长 120 cm、宽 50 cm、高 60 cm,底部埋有空气曝气管,中间挡板隔成 A、B 两室,反应槽总容积为 360 l,反应平稳时通过溢流孔控制水深为 30 cm,运行平稳时蓄水体积为 180 l,右侧留有 10 cm 宽的溢流槽。实验时废水为上海某厂含氟废水,流量为 $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$,在第一反应池内主要用于脱色,其停留时间为 15 min,在第二反应池内停留时间为 21 min。

石灰乳投加在混凝反应池 B 室的进水口处,调节 B 池的 pH 值为 8.0 左右。硫酸铝混凝剂在 B 池的出水口处加入,其投加量为 $300 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

混凝实验时,通过阀门控制废水进水流量为 $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$,A、B 两室通压缩空气鼓泡搅拌,所有药剂经蠕动泵准确投加,待系统运行一段时间,出水水质稳定后取水样分析水质指标。

该工艺流程具有工艺简单、操作管理方便、占地少、投资省等特点。药剂的混合、反应在一个构筑物内完成。处理效果稳定,出水氟的含量完全可以达到国家排放标准,氟离子浓度为 $5.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

3 结论

经实验室试验研究及动态模拟实验,我们得出以下结论:

(1) 以混凝法深度处理含氟废水的关键因

素是 pH 值,最佳 pH 值在 8 及 12 以上,本文考虑到节省药剂的费用及减少污泥量,在达标排放的前提下,选择了 pH 值为 8。

(2) 药剂的加入及加入顺序对处理效果有影响,先加石灰再加铝盐效果更好。

(3) 利用本文提出的工艺条件,除氟周期在 25 分钟以内,将废水含氟量降到 $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下是可行的。不仅工艺简单,构筑物少、费用低周期短,且出水的 COD_{Cr} 及色度均相应降低。

参考文献

- [1] 张焕帧,王振川,赵韵琪等.石灰—— CaCl_2 絮凝法处理酸性高氟废水的试验研究[J].环境工程.1995,13(1):8~10
- [2] 吴奇藩,孔庆安.半导体厂含氟废水的深度处理[J].环境工程.1994,12(6):9~12
- [3] 孙佩石.聚合硫酸铁净化处理高砷、氟废水试验研究[J].云南化工.1991,(1):89
- [4] Rohrer, K. L. An Integrated Facility for the Treatment of Lead and Fluoride Wastes[J]. Atm. Eng 1996, 26:552~553
- [5] Schink, C. A. Plating Wastes. A Simplified Approach to Treatment [J]. Plating. 1968, 55:1302~1305
- [6] Mooney, G. A. Nogueira, and P. Cope. Two-stage Lime Treatment in Practice, Environ [J]. Prog. 1982, 1:274~280
- [7] 翟其善,黄承武.饮水加矾除氟防治地方性氟中毒[J].环境保护.1983.(11):2~4

(收稿日期 2000-12-10)